

Egy kísérlet amely megváltoztatta a természettudományok fejlődését

KÁLMÁN Alajos*

MTA Természettudományi Kutatóközpont, Szerves Kémiai Intézet

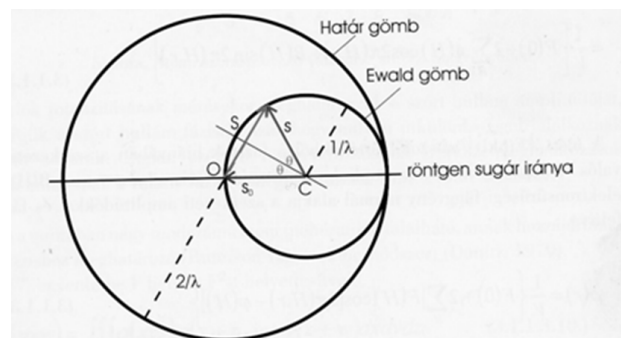
Az utóbbi évek gyakorlatát folytatva, az ENSz a 2014-es évet a Krisztallográfia Nemzetközi Évének nyilvánította (2009. a csillagászat, 2010. a Földbolygó, míg 2011. a kémia nemzetközi éve volt). A Nemzetközi Évet 2014. január 20-21-én ünnepélyes keretek között nyitotta meg a Nemzetközi Krisztallográfiai Unió (IUCr) és az Egyesült Nemzetek Szövetségének Nevelésügyi, Tudományos és Kulturális Szervezete az UNESCO párizsi főhadiszállásán a „Place de Fontenoy”-ban. Az UNESCO tevékenységének általános célja, hogy megteremtse a civilizációk, kultúrák és emberek közötti, a közös értékek iránti tiszteleten alapuló párbeszédhez szükséges körülményeket. Ebbe a programba illeszkedik bele, hogy a 2014-es évet, a Laue kísérletért adományozott Nobel-díj, valamint W.H. Bragg és W.L. Bragg által az első kristályszerkezetek publikálásának centenáriumát, a krisztallográfiának dedikálták.

A résztvevőket videóüzenetben köszöntötte Ban Ki-moon, az ENSz főtitkára. A köszöntők sorában Nicole Moreau, a IUPAC volt elnöke, a Kémia 2011-es Nemzetközi Éve szervezőbizottságának elnöke, beszédében megemlítette, hogy az átlagemberek többsége inkább tart a kémiától, de a kristályok világát csodálatosnak tartja. Számos kiválóság között Jenny Pickworth Glusker (USA) krisztallográfiatörténeti kirándulásra hívta a nyitőünnepség résztvevőit, de bemutatta a jelent és kitekintést adott a krisztallográfia jövőjébe is. Ennek gondolatmenetét követve ismertetem a híres Laue kísérletet és azt a tudományos robbanást, ami ezt követte.

1912. áprilisában Max (von) Laue Sommerfeld doktoranduszával, P. P. Ewalddal folytatott konzultációjától indítva arra a következtetésre jut, hogy amennyiben az 1895 óta ismert Röntgensugárzáshullámtermészetű, és Sommerfeld becslése szerinti hullámhossza (λ) összemérhető a több mint száz éve (1784) rácsszerkezetűnek sejtett kristályos anyagok transzlációival (t_1 , t_2 , t_3), kölcsönhatásukat interferencia jelenségnek kell kísérnie. Ötlete megvalósítására az elméleti fizikus Laue a röntgenvizsgálatokban jártas W. Friedrich segítségét kérte, amit Sommerfeld, időpocsékolásnak tekintett s nem támogatótt. Ekkor az ugyancsak szkeptikus Röntgen ellenében annak egyik asszisztensét P. Knippinget kérte fel. Végül a főnökök háta mögött, Friedrich támogatásával egy jókora rézgálic kristályról elkészült a diffrakció jelenségét bizonyító első röntgenfelvétel. Röntgennel szemben Sommerfeld azonnal felismeri a kísérlet jelentőségét, majd további egyre jobb kristályokról (pl. ZnS) készített röntgenfelvételek megtekintése után 1912. június 8-án a Bajor Tudományos Akadémia történelmi jelentőségű „müncheni kollokviumán” bemutatja Laue és munkatársainak a röntgensugárzás hullámtermészetét és a kristályok atomi térrácsokból felépülő szerkezetét egyaránt

igazoló fotográfiáit. Mindezen eredmények elismerése Laue 1914 évi fizikai Nobel-díja.

A Laue eredményeiről értesülő Ewald, saját doktori tézisében található formulából kiindulva, megadta (1913) a Laue egyenleteknek a „reciprok térben” történő értelmezését, ami Ewald szerkesztés (1. ábra) néven mindmáig az egykristály felvételek kiértékelésének alapja. A reciprok térben értelmezett röntgendiffrakcióról azonnal kiderül, hogy Laue és társai felfedezésének feltétele éppen a primitív technikai eszközökkel előállított „föhérsugárzás” volt. Álló kristály ugyanis monokromatikus sugárzásban nem alkot felismerhető diffrakciós képet. Monokromatizált sugárzással csak forgó, illetve precessziós mozgásban lévő kristályokról készíthetünk szerkezet-meghatározásokhoz felvételeket.



1. Ábra. Laue szórás az Ewald féle reciprokrácsban. C a kristály, míg a O reciprokrács origója. Kettőjük távolsága a direkt sugár s_0 skálár értéke $1/\lambda$. A diffraktált sugár s mint vektor $2\theta = 0$ és 180° között kijelöli az Ewald gömböt. Különböző vektorok S , nagysága a szóró sík rács távolságának (d) reciproka, mely 0 és $2/\lambda$ között változhat (határgömb). Bragg reflexió akkor keletkezik, ha egy rácssík normálisa éppen a d értékének reciprokéval érinti az Ewald gömböt. Ebből következik, hogy a reciprokrács pontjai csak a kristály forgatásával kerülhetnek (egymást követően) reflexiók helyzetbe.

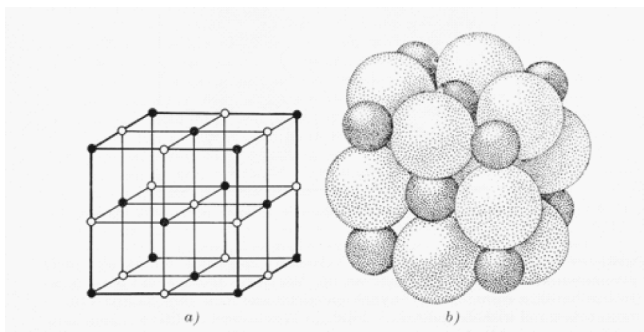
A diffrakciós képek kémiai interpretációja már Angliában történik. A kísérleti fizikus W.H. Bragg (az apa) a Laue felvételeket vizsgálva (Leeds) továbbra is korpuszculárisnak tekinti a röntgensugárzást, míg fia W.L. Bragg (Manchester) azonnal elfogadja Laue hullámméletét, majd meggyőzőiátját ennek helyességéről. Lawrence Bragg a Laue felvételeket a szoros illeszkedés elvének alkalmazásával felállított Barlow-Pople féle kristályrács modellek segítségével értelmezi. Ez a munka hamarosan egy sorozat egyszerű kristályszerkezet (NaCl, KCl, KBr, ZnS, gyémánt, CaF_2 , és CaCO_3) mindmáig helytálló meghatározásához vezetett. Bragg szerkezetmeghatározásai egyszerre világították meg a kristályok spekulatív úton felállított rácselméletének fehér foltjait és nyitották meg az utat az egyre bonyolultabb szerkezetmeghatározásokhoz. A kísérleti fizikus apa 1912 végére elkészíti ionizációs kamrával felszerelt röntgenspektrométerét, amellyel a Laue felvételek transzmissziós

* e-mail: kalman.alajos@ttk.mta.hu

elrendezése helyett közvetlenül a vizsgált kristály lapjairól tükröződő sugárnyalábok intenzitását mérik. Ez a mérési mód vezetett ahhoz az egyenlethez, amely a diffrakció jelenségét a rácssíkok interferencia kísérte röntgensugár tükrözéseként írja le:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

ahol λ a röntgensugárzás hullámhossza, míg $n = 1, 2, 3 \dots$ egészszám a szórás lehetséges felhamónikusaira utal. Az egyenlet jobb oldalán d az atomi pontokkal terhelt rácssíkok távolsága, (Å) míg θ a diffraktált és a direkt sugár által bezárt szög (2θ) fele. Az egyenlet érvényességének zseniális körülhatárolásával a Bragg egyenlet mindmáig a röntgendiffrakció legtöbbet alkalmazott összefüggése. A kőso Laue felvételekkel igazolt kőso centrált szerkezetéből (2. ábra) a móló, a sűrűség és a elemi cellánkénti mólószám ($Z = 4$) ismeretében Lawrence Bragg kiszámította az első abszolút rácsállandó értéket (d), azaz az Na-Cl távolságot. Atyja spektrométerében a kőso bázislapjáról mint analízátor kristályról reflektáltatta a vizsgált sugárzást, majd 2θ pontos meghatározásából az (1) egyenlettel megadta a keresett hullámhosszt (λ).



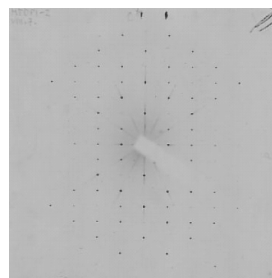
2. Ábra. A kőso (NaCl) centrált rácsának Barlow-Pople fíle modellje.

A hullámhosszak mérésének lehetősége indítja el H. G. J. Moseleyt, hogy az elemek rendszámára vonatkozó elméletét igazolja. 1913 végén kiméri a kalcium és a cink közötti 11 elem karakterisztikus sugárzását, melyből felállítja a nevét viselő törvényt: A K-vonalak hullámhosszának négyzetgyöke lineárisan változik az atomok rendszámával. Braggék spektrométere és egyenlete tehát egy új tudományág a fluoreszcens röntgenspektroszkópia megszületését is lehetővé teszi.

Laue, Ewald és Lawrence Bragg különböző megközelítésben a röntgendiffrakció geometriai értelmezését adja meg. A továbblépést Rutherford egyik asszisztense C. G. Darwin teszi meg, kidolgozza (1914) a röntgensugárzás szóródásának dinamikus leírását. Tőle függetlenül P. Debye (1913) a molekulák hőmozgását is figyelembevéve dolgozta ki „a térrács interferencia jelenségek” elméletét. Valamivel később a frontszolgáltatón (1917) kiválóan röntgeneskedő Ewald is kidolgozza a röntgensugárzás szóródásának dinamikus elméletét.

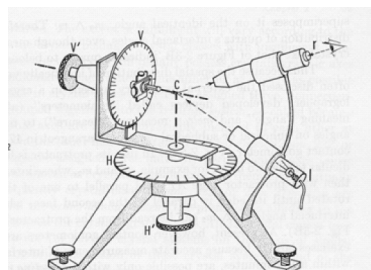
Ezen ünnepi visszaemlékezés nem teszi lehetővé mindazok nevének felsorolását, akik a röntgendiffrakció elméletének kidolgozásában és a jelenség értelmezésében már 1914 körül igen hatékonyan résztvettek (Hazánkban az 1915-ben a Kárpátokban hősi halált halt Bartoniek Emil magyar

fizikus a *Math. és Phys. Lapok* –ban (144-156) már 1914-ben „A röntgensugarak természetéről” címmel, egy izgalmas dolgozatban számolt be a Laue kísérlet indította tudományos robbanásról. A dolgozat felkutatásáért Radnai Gyulát illeti köszönet). Kivétel a holland származású Debye, akinek érdeme a Bragg egyenlet további originális felhasználása. 1916-ban Göttingen-ben P. Scherrerrel, felfedezi a polikristályos anyagok röntgenszórásának jelenségét és annak a porminták vizsgálatában való alkalmazhatóságát. Egy évvel később az amerikai W. Hull „New method of X-ray crystal analysis” cím alatt ugyancsak közli a pormódszer felfedezését. Szemben mind a méréstechnikában, mind a számításokban egyaránt bonyolultabb és költségesebb egykristálydiffrakciós szerkezetmeghatározásokkal, a háromdimenziós diffrakciós képet csak a Bragg szög (θ) függvényében regisztráló porfelvételek hamarosan alkalmazást nyernek mindazon laboratóriumokban ahol kristályokkal foglalkoznak. Az évtizedekig domináns filmes porkamrákat a hatvanas évektől fokozatosan ionizációs detektorral felszerelt automata diffraktométerek váltották fel. Ami nem változott: az a Bragg egyenlet érvényessége. Hasonló, talán még fantasztikusabb fejlődés következett be az egykristálydiffrakciós kép leképzésére alkalmas készülékekben, amelyek filmes módszerekkel a reciprok rácsot egyre kisebb torzulással, végül már anélkül (3. ábra) tudták leképezni. Napjaink fejlődésének felsorolását (pl. szabad elektron lézer) meg sem kísérelhetem. A röntgendiffrakció immár százszendős sikerútját előadótársaim referátumai a saját területük eredményeivel igazolják.



3. Ábra. Egy reciprok rács sík torzítatlan leképzése a Buerger fíle precessziós goniométerrel (a szerző felvétele).

Nem zárható le a nemzetközi ünnepségekhez csatlakozó hazai megemlékezésünk, az 1912 előtti évszázadok jelentős (időtálló) eredményeinek említése nélkül.

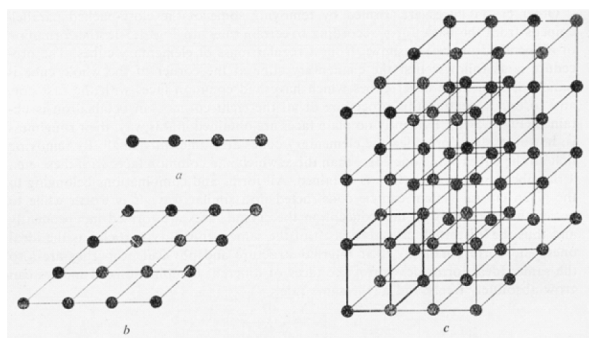


4. Ábra. Optikai goniométer. Segítségével a kristályok, mint konvex poliéderek, lapjai által bezárt szögek mérhetők.

Az időutazásunk origója a Niels Stensen által 1669-ben felismert „lapszögek állandóságának” törvénye. Ebből kiindulva optikai goniométerekkel, stb. (4. ábra) elvégzett

szögmérésekből felismerik, hogy tükrözések, továbbá forgástengelyek (gírek) által összekapcsolt lapformák hét tengelykeresztben értelmezhetők. Az inverzió (-1) kombinálása a gírekkel (2, 3, 4, 6) három újabb szimmetria operátort eredményez: $-2 = m$, -3 , -4 . Ha a nyolc műveletet a hét rendszernek elnevezett tengelykeresztben (triklin, monoklin, rombos, trigonális tetragonális, hexagonális és szabályos) értelmezzük, 32 pontcsoporthoz másnéven kristályosztályhoz jutunk (Johann Hessel, 1830).

A kristálytan második mérföldköve René Just Haüy „racionálitási törvénye” (1784), amely szerint a kristályok mérhetetlenül apró paralelepipedonok szoros illeszkedéséből épülnek fel. Haüy felismerését követően kialakuló spekulatív rácselméletben a három nem egysíkú elemi transláció (5. ábra), amint arra Auguste Bravais rámutatott (1848), a hét tengelykeresztben 14 térrácsot képezhet (6. ábra). Sajnos az általa is megerősített, csak a külső habitussal jellemezhető 32 kristályosztály semmiképpen nem ad lehetőséget a hét primitív és a hét centrált Bravais rács megkülönböztetésére.

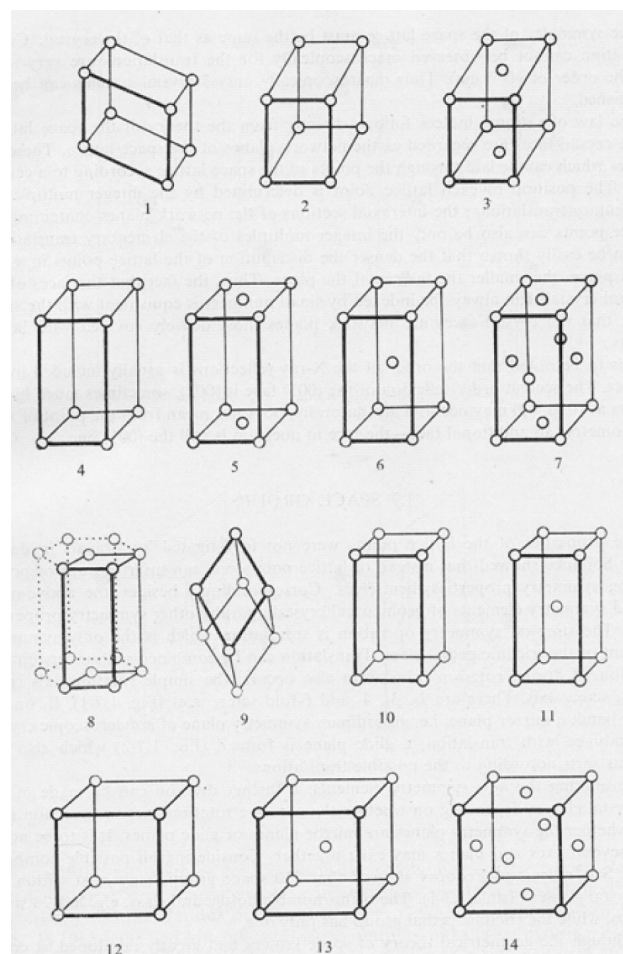


5. Ábra. Spekulatív kristályrács egy-, kettő- és háromdimenziós translációi. A 3D-rács egysége (kiemelve) az u.n. elemi cella (unit cell).

Mindezek ellenére Bravais translációkra épülő térrácsai a tércsoport-elmélet előfutárai. Leonhard Sohncke translációs szimmetriákat (csavartengelyek és csúszósíkok) felismerő (1879) munkája adta meg a lökést a tércsoportok levezetéséhez. Elsőként a szentpétervári E. S. Fedorov (1885), majd a göttingen-i Artur Schönflies (1891), s végül a cambridge-i W. Barlow (1894) vezeti le és közli a 230 tércsoportot.

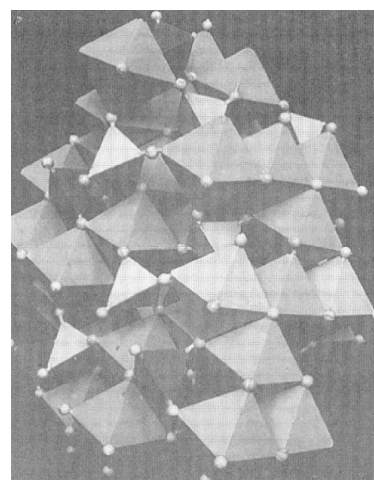
Barlow igazi érdeme, hogy ezt a munkáját megelőzve már 1883-ban közli öt „nagyon szimmetrikus kristály” köztük a kőso spekulatív térrácsát (2. ábra). Elképzeléseit harminc évvel később - Laue felvételek alapján - egy 22 éves egyetemi hallgató a későbbi Sir Lawrence Bragg erősíti meg, aki három évvel később édesapjával együtt 1915-ben megkapja a fizikai Nobel-díjat.

Sir Lawrence, minden idők legfiatalabb Nobel-díjasa, élete végéig meghatározó egyénisége volt a legkülönbözőbb területeken folyó röntgenkristallográfiai kutatásoknak. Számos Nobel-díjas dolgozott irányítása alatt. A huszas évektől a Cavendish laboratórium vezetőjeként bonyolult szilikátok szerkezetmeghatározásával foglalkozott. Itt lesz két évre (1928-1930) asszisztense Náray-Szabó István, aki több szerkezet meghatározásával bizonyította kiváló képességeit, példaként a staurolit (7. ábra) szerkezetét mutatom be.



6. Ábra. Bravais hét primitív és hét centrált rácsa: triklin (1), monoklin (2,3), rombos 4-7), hexagonális (8), romboédere (9), tetragonális (10,11), köbös (12-14).

Az angol szokás szerint, Náray-Szabó tanítványaiként Bragg unokáinak számítunk, tanítványaink pedig dédunokáinak tekinthetjük magukat. A többször nevet változtató KKKI Röntgendiffrakciós csoportjának munkatársai eredményeikkel kiérdemelték ezt a megtisztelő jelzést.



7. Ábra. A Staurolit ($\text{HFe}_2\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{24}$) kristályszerkezete, Náray-Szabó István (1929).

Hivatkozások

1. Friedrich, W.; Knipping, P.; Laue, M. *Sitzungsberichte der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München*, **1912**, 302-322; *Annalen der Physik*, **1913**, 41, 971-988.
2. Bragg, W. L. *Proc. of the Cambridge Philosophical Society*, **1913**, XVII. 43-57.
3. Kálmán, A. *Magyar Tudomány*, **1995**, 1047-1062.

An experiment which changed the evolution of natural sciences

The year of 2014 has been proclaimed the International Year of Crystallography. Exactly a century ago, it was discovered that X-rays could be used to 'see' the structure of matter in a non-intrusive manner. Today X-ray crystallography has become the leading technique for studying the structure of matter at atomic or molecular level. Accordingly, crystallography has shaped the history of the 20th century. It has made a vital contribution to our understanding of the very basis of life itself. It has the widest of application in biology, chemistry and physics.

The Opening Ceremony of IYCr2014 took place at UNESCO Headquarters in Paris on 20 and 21 January. My report on the opening ceremony is stimulated by the lecture of Jenny Pickworth Glusker (USA) a former student of the Nobel Laureate (1964) Dame Dorothy C. Hodgkin. It concentrated on the changes in our

understanding of the three-dimensional structure of matter since the published report of the determination of the first crystal structure, that of sodium chloride, in 1913 by W.H. and W.L. Bragg (Nobel-laureates in physics in 1915). The Bragg's law $n\lambda = 2d\sin\theta$ is the fundamental equation of the three main applications of X-rays in sciences: single crystal and powder diffractometry and fluorescence spectroscopy.

W.L. Bragg's success (together with the determination of a half dozen simple crystal structures) was preceded by the first X-ray scattering test on the triclinic $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ crystal performed by W. Friedrich and P. Knipping as suggested by the theoretical physicist Max (von) Laue in April 1912 in Munich. Further photographs of X-ray scatter from crystals of higher symmetry (cubic) helped Laue to articulate the principles of the phenomenon: Interference of transversal X-ray waves on crystal lattices. This brought the Nobel-prize in physics to Laue in 1914.

The milestones of the classic crystallography are in long line in the human history. The recorded events started in 1669 when Niels Stensen had discovered the law of constancy of interfacial angles. It was followed, among others, by the law of rational indices, or Haüy's Law (1784), the discovery of Bravais lattices (1848) in the seven crystal systems, and finally the speculative deduction of 230 space groups by E.S. Fedorov (1885), A. Schönflies (1891) and somewhat later (1894) by W. Barlow. Barlow's merit (1883) is an early face-centered model of rock salt, which later helped Sir Lawrence Bragg interpreting the Laue 's photographs at an age of 22.